С.Э. ОТВОДЕНКО, инженер, ***А.Н. БУТЕНКО***, канд. техн. наук,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ "ХПИ" (г. Харьков),
А.В. СУВОРИН, канд. техн. наук, Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В.И. Даля (г. Северодонецк)

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ Ag/носитель ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНАЛЯ

В статті проведено аналіз математичної моделі модифікування срібних каталізаторів Ag/носій технології формальдегіду, зроблено висновок, що швидкість необоротної дезактивації срібних каталізаторів знаходиться у прямій залежності від температури процесу та значення модуля пружності металів.

In article made the analysis for matimatical model of modified applied silver catalysts of system Ag/treger of methanal technology on foundation which was made with drawl that speed of desactivation of silver catalysts been straight dependence at temperature of process and from time receipt of methanal.

Традиционно в отечественной химической промышленности при осуществлении процесса окислительной конверсии метанола в формальдегид используют трегерные серебряные катализаторы СНП ("серебро, нанесенное на пемзу"). Однако, наряду с достоинствами, – такими, как повышенная термостойкость, достаточно высокая прочность, экономичность по благородному металлу – серебру, – для данного типа катализаторов характерны и некоторые негативные стороны, и в частности: небольшой технологический цикл работы (4 месяца – с последующей перезагрузкой и заменой на свежеприготовленный или регенерированный катализатор), заметное снижение стабильности эксплуатации по такому важнейшему основополагающему показателю, как мольный выход формальдегида. За весь эксплуатационный период значение мольного выхода CH_2O снижается с 74 % до 69 % [1, 2].

Учитывая тот факт, что эффективность работы серебряных катализаторов технологии формальдегида напрямую зависит от интенсивности их дезактивации в процессе эксплуатации, в первую очередь, за счет спекания серебра, была предложена математическая модель, описывающая зависимость относительного изменения размеров зерен серебра (нм), как наиболее характерного проявления указанного процесса [3]. В результате проведенных исследований был сделан вывод о возможности замедления процесса спекания серебра за счет его модифицирования [4]. При этом, наиболее эффективным в указанном плане является использование в качестве модификаторов металлов, обладающих большим значением модуля упругости, чем у серебра и не образующих с ним твердых растворов – в частности, при добавлении к серебру кобальта и никеля [4, 5].

С другой стороны, в свете проведенных исследований по влиянию носителя на интенсификацию процессов дезактивации [1] была установлена возможность повышения эксплуатационного ресурса модифицированных серебряных катализаторов технологии формальдегида также и за счет замены пемзы на альтернативный носитель алюмосиликатной природы. Поэтому, возникла необходимость учета влияния носителя в предложенной ранее математической модели, в том числе, сообразуясь с технологическими потерями как каталитически активного вещества, так и трегера. Подобную интерпретацию указанной модели [3] можно осуществить в результате учета влияния температуры проведения процесса и структурных изменений, характерных как для системы “каталитически активное вещество”, так и для системы “каталитически активное вещество + носитель”

I. Анализ математической модели модифицирования системы “каталитически активное вещество”

1. Скорость дезактивации образцов катализаторов за счет спекания (то есть их обратимого отравления) [4] можно представить следующим образом:

$$v_{сп} = v_0 \exp(-\tau/t), \qquad (1)$$

где: $v_{сп}$ – скорость дезактивации за счет спекания, кМоль/кг·час; v_0 – скорость дезактивации в начальный момент времени, кМоль/кг·час; τ – время работы катализатора, час; t – температурный фактор, зависящий от температуры процесса и времени работы катализатора, обратно пропорциональный скорости дезактивации катализатора в начальный момент каждого временного интервала ($t = S/v_0$; $S = const$).

Пусть из первоначальной массы катализатора $m_{кат}$, после того, как был получен продукт массой m:

$$m = v_ф \cdot \chi \cdot \tau, \qquad (1')$$

где: $v_ф$ – количество продукта, получаемого на катализаторе за час, кМоль; χ – мольный выход формальдегида, д.е., остается активной лишь $m_а$.

Тогда массу катализатора, потерявшего активность, можно выразить: $m_{кат}– m_a$. Примем, что эта величина пропорциональна m:

$$m_{кат} – m_a = m/t, \qquad (2’)$$

где: $m_{кат}$ – масса катализатора, загружаемого в контактный аппарат для осуществления окислительной конверсии метанола в формальдегид, кг; m_a – масса активной части катализатора, кг.

$$m_{кат} = m_a – m/t. \qquad (2’’)$$

В таком случае, при $m = m_{кат}\cdot t$, масса активной части катализатора становится условно равной нулю: $m_a= 0$ и эксплуатацию последнего прекращают. Приняв время работы катализатора за τ, скорость дезактивации можно рассчитать как величину:

$$v = \frac{1}{m_a - m/t} \cdot \frac{dm}{d^2}. \qquad (3’)$$

Поскольку она прямо пропорциональна величине m_a, то:

$$v = v_0 \cdot \frac{m_a}{m_a - m/t}, \qquad (4’)$$

где: v_0 – скорость дезактивации свежего катализатора, кМоль/кг·час.

Следовательно:

$$v = v_0 \cdot (1 - \frac{m}{\neg_1}), \qquad (5’)$$

где: v_1 – ресурс катализатора, кМоль.

Тогда:

$$\frac{dm}{d^2} = (m_a - m/t) \cdot V_0 \cdot (1 - \frac{m}{\neg_1}). \qquad (4’’)$$

Если реакция происходит при неизменных условиях, то v_0·постоянна, и, интегрируя (4’’), получаем:

$$m = \nu_1[1 - \exp(-\tau/t)], \qquad (5'')$$

где: ν_1 – эксплуатационный ресурс использования металла как каталитически активного вещества (количество продукта, получаемого с учетом повышения эффективности катализатора), кМоль/час;

$$t = \frac{m}{(m_a - m/t)v_0}. \qquad (6')$$

Выразим равенство (6’) через v_0 – начальную скорость дезактивации активной части катализатора (скорость дезактивации на свежем катализаторе в начальный момент времени):

$$v_0 \cdot= \frac{m}{(m_a - m/t)\cdot t}. \qquad (7')$$

Учитывая, что

$$m = \nu_ф \cdot \tau \cdot \chi, \qquad (8')$$

и, подставляя (8’) в (7’), находим, что:

$$v_0 = \frac{¬_ф{}^2 ¡}{(m_a - m/t)\cdot t}, \qquad (2)$$

где: v_0 – скорость спекания зерна в начальный момент каждого временного интервала, кМоль/кг·ч; $\nu_ф$ – количество формальдегида, то есть продукта, получаемого на катализаторе, кМоль; τ – время работы катализатора, ч; χ – мольный выход формальдегида, %.

2. Модуль Юнга (модуль упругости), в соответствии с законом Гука [3], определяли по уравнению:

$$E = \frac{±}{¶}, \qquad (3)$$

где: E – модуль упругости, значение которого соответствует температуре процесса и времени его протекания, кг/м^2; σ – предел упругости модифицированного серебра, соответствующий температуре процесса в начальный момент каждого временного интервала периода эксплуатации, кг·м/м^2;

ξ – относительное изменение размера зерна серебра за каждый временной интервал периода эксплуатации,

$$\sigma = \frac{P_{уп}}{F_0}, \tag{4}$$

где $P_{уп}$ – нагрузка, кг; F_0 – первоначальная площадь поперечного сечения зерна катализатора, м^2;

$$\xi = \gamma = \frac{\Delta l}{l_0}, \tag{5}$$

где γ – относительное изменение размера зерна серебра за весь период эксплуатации; Δl – деформация зерна серебра, нм; l_0 – первоначальный размер зерна серебра, нм.

3. Для получения зависимости скорости спекания каталитически активного вещества от модуля упругости модифицированного серебра проведем математические преобразования.

Исходя из соотношения:

$$F_{зерн} = \frac{®D^2}{4} = 0{,}782D^2,$$

где $F_{зерн}$ – площадь поперечного сечения зерна каталитически активного вещества в процессе дезактивации, м^2,

и, подставляя в (3) уравнения (4) и (5), получаем выражение для модуля упругости в каждый временной промежуток, зависящий от температуры T процесса:

$$E = \frac{(m_a - m/t)\cdot l_0}{F_{зерн}\cdot \Delta l}, \text{ [кг/м}^2\text{]}. \tag{6}$$

Выражаем (6) через m_a:

$$m_a - m/t = \frac{E\cdot F_0 \cdot \Delta l}{l_0}. \tag{7}$$

Подставляя (5) в (2), можно получить зависимость начальной скорости дезактивации от модуля упругости:

$$v_0 = \frac{m_\phi}{E \cdot F_0 \cdot ¥ \cdot t}. \qquad (8)$$

Используя соотношения (8) и (1), получаем математическую зависимость скорости дезактивации от модуля упругости, соответствующую T процесса в каждый промежуток времени:

$$v_{cn} = \frac{\neg_\phi}{E \cdot F_0 \cdot ¥ \cdot t} \cdot \exp(-^{2} / t). \qquad (9)$$

Математическая модель (9) дает возможность определить скорость спекания зерен активной части катализатора в зависимости от значения модуля упругости модифицированной системы при данной температуре.

II. Анализ математической модели с учетом влияния носителя.

Исходя из обобщенной формулы:

$$\frac{P}{F} = E\frac{\Delta l}{l}, \qquad (10)$$

где P – нагрузка на зерно, кг·с; F – площадь поперечного сечения, м^2; E – модуль упругости в зависимости от температуры процесса и времени его протекания, кг·с/м^2; Δl – относительное удлинение кристалла, м; l – начальная длина кристалла.

Кристалл серебра находится на поверхности носителя. Схематически его расположение представлено на рис. 1.

Исходя из определенных экспериментально значений минимальных размеров зерен серебра в начальный период времени (53,5 нм = 53,5·10^{-9} м) и с учетом того, что a ≈ b ≈ c = 53,5·10^{-9} м, площадь поперечного сечения поверхности, то есть поверхности, на которую опирается кристалл можно выразить следующим образом:

$$F = b * c = 53{,}5 \cdot 10^{-9} = 2862{,}25 \cdot 10^{-18}\ м^2 \approx 2{,}9 \cdot 10^{-15}. \qquad (12)$$

Теоретически доступная для реакции поверхность кристалла составляет:

$$\delta = (a * b) \cdot 2 + (a * c) \cdot 2 + (b * c). \qquad (11)$$

При этом доступная поверхность составляет:

$$\delta = (53{,}5\cdot10^{-9})^2\cdot2+(53{,}5\cdot10^{-9})^2\cdot2+(53{,}5\cdot10^{-9})^2 \approx 1{,}4\cdot10^{-14}\ (м^2).$$

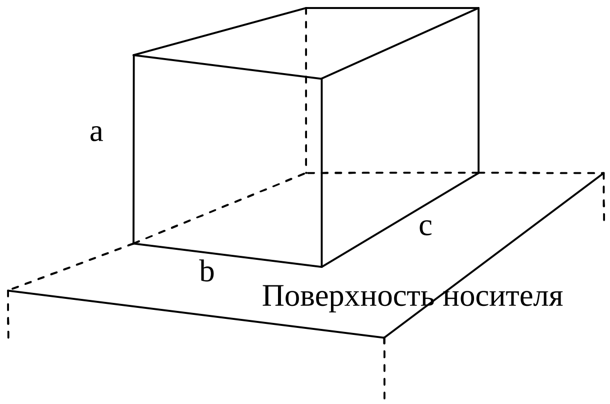

Рис. 1. Расположение зерна на поверхности носителя

На опорную поверхность действует сила:

$$m_{кр}\cdot g = P \Rightarrow P = V_{кр}\cdot\rho\cdot y = (53{,}5\cdot10^{-9})^3\ [м^3]\cdot10{,}5\cdot10^3\ \frac{кг}{м^3}\cdot9{,}81 = 1{,}58\cdot10^{-17}\ кг\cdot с.$$

Изменение параметра $\frac{\Delta a}{a}$ соответствует $\frac{\Delta l}{l}$ [2]:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{l_н - l_к}{l_у} = \frac{a_н - a_к}{a_у}. \qquad (13)$$

Таким образом может быть отражена закономерность, в соответствии с которой, например, “a” уменьшается, а “b” и “c” – увеличиваются. При этом доступная для реакции поверхность S_{Ag} уменьшается. Исходя из данных [2] (при τ = 2880 час; ω (Co) = 0 %), можно записать:

$$\frac{a_н - a_к}{a_у} = \frac{53{,}5\cdot10^{-9} - a_к}{53{,}5\cdot10^{-9}} = 3{,}95\cdot10^{-4} \Rightarrow 53{,}5\cdot10^{-9} - 211{,}3\cdot10^{-13} =$$

$$= 53{,}5\cdot10^{-9} - 0{,}021\cdot10^{-9} = 53{,}48\cdot10^{-9}\ (м).$$

Учитывая значение $a_к$, можно записать:

$$b_к = \frac{V}{a_к\cdot c} = \frac{1{,}531\cdot10^{-22}}{53{,}48\cdot10^{-9}\cdot53{,}5\cdot10^{-9}} = 53{,}51\cdot10^{-9}\ (м).$$

Тогда доступная поверхность равна:

$$S^{k}_{Ag} = (53{,}48\cdot10^{-9}\cdot53{,}51\cdot10^{-9})\cdot2 + (53{,}48\cdot10^{-9}\cdot53{,}5\cdot10^{-9})\cdot2 + 53{,}51\cdot10^{-9}\cdot53{,}5\cdot10^{-9} = \\ = 14308{,}57\cdot10^{-18}.$$

То есть ее уменьшение составляет:

$$\Delta S_{Ag} = (14311{,}25 – 14308{,}57)\cdot10^{-18} = 2{,}67\cdot10^{-18}\ (м^2),$$

или на 0,019 %.

Пренебрегая тем вкладом в ее уменьшение, который дает параллельно протекающий процесс зауглероживания, уменьшение доступной поверхности можно обозначить Δχ.

Тогда величина $\frac{\Delta l}{l}$ может служить критерием снижения активности, который можно оценить по изменению χ.

Допустим, что параллельно грани *c* (рис. 1) расположен еще один кристалл серебра, аналогичный рассмотренному, и расстояние между кристаллами составляет 2Δl. Явления, описанные для первого кристалла, характерны и для второго. Тогда по истечении времени τ = 2880 ч, эти кристаллы агломерируются вдоль плоскости *b*. Доступная поверхность составит:

$$\Delta S^{2кр}_{Ag} = (a_к\cdot b_к)\cdot2\cdot2 + (a_к\cdot c)\cdot2 + (b_к\cdot c)\cdot2\cdot2. \quad (14)$$

В данном уравнении число 2, вынесенное за скобки первого произведения, соответствует количеству соприкасающихся поверхностей и числу участвующих в процессе агломерирования кристаллов, число же 2, вынесенное за скобки второго произведения, иллюстрирует формирование двух поверхностей.

$$\Delta S^{2кр}_{Ag} = (53{,}48\cdot10^{-9}\cdot53{,}51\cdot10^{-9})\cdot4 + (53{,}48\cdot53{,}5)\cdot10^{-18}\cdot2 + \\ + (53{,}51\cdot10^{-9}\cdot53{,}5\cdot10^{-9})\cdot4 = 2{,}862\cdot10^{-4}\ (м^2)$$

Таким образом, сформировавшаяся поверхность будет меньше на $3{,}22\cdot10^{-18}$ м² (или еще на 0,012 %).

В случае введения в состав серебра модификатора – кобальта, указанного уменьшения доступной поверхности не произойдет. То есть кобальт будет препятствовать сращиванию (агломерированию). Соответственно, будет наблюдаться увеличение значения χ образца, содержащего кобальт, по сравнению с чистым серебром.

Поскольку можно записать, что

$$m_{Ag} = n \cdot m_{Ag}^{кр}, \tag{15}$$

где m_{Ag} – масса серебра и модификатора в катализаторе, кг; n·– количество кристаллов; $m_{Ag}^{кр}$ – масса кристалла серебра в модифицированной системе, кг,

то подобный расчет принципиально может быть применим ко всей массе серебра в катализаторе, исходя из предположения, что все кристаллы серебра распределены по гранулам носителя равномерно, так как нагрузка на зерно (P) одинакова для всех кристаллов серебра в катализаторе. Соответственно, значения $S_0 = n \cdot S_i$; $F_0 = n \cdot F$.

Проведем рассуждения, аналогичные предыдущим. Относительное изменение размера зерна составляет

$$\gamma = \frac{\Delta l}{\Delta l_0} = \frac{\Delta a}{\Delta a_0}. \tag{16}$$

Отношение суммарной площади опоры всех кристаллов катализатора к площади поперечного сечения слоя катализатора:

$$\Delta = \frac{F_0}{F_{слоя}}.$$

Преобразовывая (2) с учетом (16), получаем зависимость начальной скорости спекания от величины модуля упругости:

$$v_0 = \frac{m_ф}{E_0 F_0 ¥t}, \text{ [кмоль/кг·час]}, \tag{17}$$

где F_0 – площадь поперечного сечения всего слоя катализатора, $м^2$;

Таким образом, математическая зависимость скорости спекания от величины модуля упругости имеет вид:

$$v_{сп} = \frac{m_ф}{E F_0 ¥t} \exp(–^2 / T \cdot t), \text{ [кмоль/кг·час]}.$$

На рис. 2 представлена зависимость изменения скорости необратимой дезактивации модифицированного кобальтом серебряного катализатора в зависимости от времени его эксплуатации и значений модуля упругости системы. Исходя из представленных данных, можно сделать вывод о том, что анализируемая математическая модель применима не только для описания процессов, происходящих в структурной системе металла-модификатора, но и для описания подобных процессов по отношению ко всему сечению слоя катализатора, загруженного в реактор – с учетом изменения количественного показателя активной части каталитически активного компонента. Анализируемая модель является унифицированной для трегерных металлических катализаторов химической технологии.

При этом необходимо отметить, что носитель не может существенно повысить термостойкость каталитически активного вещества, поскольку нанесенное серебро эксплуатируется на протяжение четырех месяцев, в то время, как серебро без носителя – 1 ÷ 2 года при разнице температур эксплуатации на уровне 50 ÷ 100 °С (то есть, соответственно при 550 ÷ 600 и 650 ÷ 700 °С). Носитель, обладая тем или иным значением рН поверхности, в основном, оказывает влияние на зауглероживание катализатора, то есть – его обратимую дезактивацию. По-видимому, именно носитель и является главной причиной интенсификации указанного процесса, в зависимости от величины рН поверхности. Таким образом, можно заключить, что скорость необратимой дезактивации серебряных катализаторов находится в прямой зависимости от температуры проведения процесса и, особенно, на начальном этапе эксплуатации.